

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale  
22 février 2001 (22.02.2001)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/11956 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A01N 25/10.  
59/16, 59/20, C08G 83/00**

**(74) Mandataire: BOITIAUX, Vincent; Rhodia Services,  
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches  
de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).**

**(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02337**

**(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.**

**(22) Date de dépôt international: 18 août 2000 (18.08.2000)**

**(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

**(25) Langue de dépôt: français**

**Publiée:**

- *Avec rapport de recherche internationale.*
- *Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.*

**(26) Langue de publication: français**

**(30) Données relatives à la priorité:  
99/10680 18 août 1999 (18.08.1999) FR**

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIANYL [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).**

**(72) Inventeurs; et**

**(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CANOVA, Thomas [BR/FR]; 8, rue des Emeraudes, F-69006 Lyon (FR). ROCHAT, Sandrine [FR/FR]; 132, rue Dedieu, F-69100 Villeurbanne (FR). SASSI, Jean-François [FR/FR]; 16, rue du 11 Novembre 1918, F-69360 Millery (FR).**

**WO 01/11956 A1**

**(54) Title: COMPLEXES BASED ON DENDRITIC POLYMERS, THEIR USE AS BIOACTIVE AGENTS**

**(54) Titre: COMPLEXES A BASE DE POLYMERES DENDRITIQUES, LEUR UTILISATION A TITRE D'AGENTS BIOACTIFS**

**(57) Abstract: The invention concerns novel bioactive agents, comprising a dendritic polymer and at least a compound based on a biocidal metal or biocidal metal ions. The invention also concerns compositions based on thermoplastic polymers, comprising such agents.**

**(57) Abrégé: L'invention concerne de nouveaux agents bioactifs, comprenant un polymère dendritique et au moins un composé à base d'un métal biocide ou d'ions métalliques biocides. L'invention concerne également des compositions à base de polymères thermoplastiques, comprenant de tels agents.**

Complex s à base de polymères dendritiques, leur utilisation à titre d'agents bioactifs

L'invention concerne des agents bio actifs, notamment anti-bactériens, anti-microbiens et antifongiques, comprenant un élément biocide. L'invention concerne 5 également des compositions thermoplastiques comprenant le composé bio actif.

Pour de nombreuses applications, on cherche à limiter le développement de micro organismes à proximité d'articles en matière thermoplastique. Dans les domaines textiles par exemple, on cherche à éviter des effets malodorants en limitant le développement d'une flore bactérienne sur les tissus. Dans les secteurs médicaux il est de grande 10 importance de limiter le développement de bactéries ou de champignons sur les outils de travail, sur les matériaux de construction, sur les vêtements. Un autre champ d'application des composés bio actifs est celui de la prévention des allergies aux acariens.

Des agents présentant des propriétés biocides sont connus depuis fort longtemps 15 et sont utilisés par exemple pour des applications cosmétiques ou pour des applications fongicides. Parmi ces agents, les éléments à base de métaux tels que l'argent, le cuivre ou le zinc sont les plus connus.

D'autres agents sont décrits dans la littérature. Le brevet EP 0858797 décrit par exemple l'utilisation de dendrimères porteurs de fonctions amines primaires, ces 20 fonctions étant neutralisées. Ces agents sont formulés dans des compositions aqueuses ou en émulsion pour être appliqués sous forme de lotions, crèmes, gels, spray. Ces agents ne sont toutefois pas incorporables dans des polymères thermoplastiques et ne résistent pas aux températures de mises en forme de ces derniers.

Afin de conférer aux surfaces textiles des propriétés biocides, de nombreux apprêts 25 contenant des composés bio actifs ont été développés. Toutefois ces apprêts ont toujours une tenue limitée et leur effets disparaissent après un ou plusieurs lavages. Il est donc dans de nombreux cas plus intéressant d'introduire le principe actif directement dans l'article devant présenter une propriété bio active.

A cet effet il est connu d'introduire un agent bio actif dans des fils filés en solution 30 ou filés par coagulation. L'agent bio actif est alors introduit dans le solvant du polymère.

Pour les polymères mis en forme en phase fondue, il est connu d'introduire des charges inorganiques supportant un élément à base de métal bioactif. Ces charges peuvent être introduites au cours du processus de polymérisation ou au cours du 35 processus de mise en forme. De très nombreuses solutions sont proposées pour la réalisation de charges minérales. Ces charges doivent présenter une dispersabilité suffisante dans le polymère, une couleur acceptable et elles ne doivent pas trop altérer les propriétés des polymères.

Le brevet US 4775855 décrit par exemple l'utilisation de zéolites supportant de l'argent. Le brevet US 5180585 décrit des charges minérales comprenant trois couches, par exemple un support de dioxyde de titane, une couche à base d'argent, une couche protectrice de silice. La couche protectrice est décrite comme protégeant le polymère de 5 dégradations induites par la présence d'argent.

La présente invention a pour objet de proposer l'utilisation d'autres agents, pouvant notamment être introduits dans des polymères thermoplastiques, et pouvant plus particulièrement être introduits lors de la phase de mise en forme du polymère.

10 A cet effet, l'invention propose l'utilisation à titre d'agent biocide d'un complexe comprenant au moins un polymère dendritique et un composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide.

15 Les polymères dendritiques sont des structures polymériques présentant des branchements nombreux. Parmi les polymères dendritiques, on distingue généralement les dendrimères et les polymères hyperbranchés. Ces deux types de structures peuvent être utilisées pour l'invention.

20 Par dendrimère, on entend une structure polymérique présentant des branchements réguliers, arborescents, généralement contrôlés, et pouvant présenter une symétrie. Ils sont par exemple réalisés par croissance arborescente de composés présentant une fonctionnalité supérieure à 2, la croissance étant initiée autour d'une 25 molécule cœur. De telles structures sont par exemple décrites dans D.A. Tomalia, A.M. Naylor et W.A. Goddard III *Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl.* 29, 138-175 (1990).

Par polymère hyperbranché, on entend une structure polymérique ramifiée obtenue par polymérisation en présence de composés ayant une fonctionnalité supérieure à 2, et 25 dont la structure n'est pas parfaitement contrôlée. Il s'agit souvent de copolymères statistiques. Les polymères hyperbranchés peuvent par exemple être obtenus par réaction entre, notamment, des monomères plurifonctionnels, par exemple trifonctionnels et bifonctionnels, chacun des monomères étant porteur d'au moins deux fonctions réactives différentes de polymérisation.

30 Les polymères dendritiques ont généralement une forme sensiblement globulaire avec une taille variant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Les ramifications de la construction moléculaire présentent des extrémités, dont il est possible de moduler la fonctionnalité. Par définition le nombre d'extrémités par macromolécule est supérieur à 2.

35 On préfère les polymères dendritiques compatibles avec des matrices thermoplastiques, c'est à dire ceux qui peuvent être incorporés de façon homogène dans une matrice thermoplastique, sans ségrégation importante, et qui présentent une

miscibilité au moins partielle avec la matrice ou qui présentent des fonctionnalités chimiques compatibles avec la matrice. Une telle compatibilité peut par exemple être apportée par modulation ou modification des fonctions terminales du polymère dendritique.

5 Parmi les polymères dendritiques convenables pour l'invention, peut citer les polypropylène-imines à fonctionnalités carboxyliques, par exemple les composés commercialisés par la société DSM sous la dénomination ASTRAMOL™, les polyamidoimines à extrémités carboxyliques, par exemple les composés commercialisés par la société Dendritech sous la dénomination STARBURST, les polyesters 10 hyperbranchés fonctionnalisés, par exemple par l'anhydride succinique, du type de ceux commercialisés par la société Perstorp sous la dénomination Boltorn.

15 Le complexe comprend un composé biocide. Par "objet biocide" on entend un objet qui peut empêcher la prolifération de certaines espèces vivantes, soit en les tuant, soit en limitant leur reproduction. Dans ce dernier cas on parle aussi souvent d'objets biostatiques.

Le complexe peut ainsi être anti-bactérien, bactériostatique, antimicrobien, antifongique, anti-acarien. Il sera alors utilisé à ces fins.

20 Dans le cas où le composé biocide comprend du zinc, sous forme métallique, ionique, ou sous forme d'un composé minéral du zinc, le complexe peut être utilisé à titre d'agent fongicide, ou antifongique. Dans ce dernier cas il peut également être utilisé à titre d'agent anti-acarien, l'action antifongique éliminant les moyens de subsistance de certains acariens.

25 Le composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide est associé au polymère dendritique pour former le complexe. L'association peut par exemple être obtenue par liaison covalente, par une interaction ionique ou par une force chélatante. Le composé biocide est de préférence lié aux extrémités des chaînes, éventuellement fonctionnalisées.

Les corps biocides peuvent être choisis parmi la liste suivante :

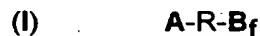
- l'argent métallique, son cation Ag+, ses oxydes, par exemple Ag<sub>2</sub>O
- 30 - le cuivre métallique, ses cations Cu+ et Cu++, ses oxydes CuO et Cu<sub>2</sub>O, son sulfure CuS, ses hydroxydes, hydroxycarbonates, oxyacétates, halogénures, carbonates
- le zinc métallique, son cation Zn++, son oxyde ZnO et son sulfure ZnS
- les autres composés et ions des groupes 3 à 12 de la classification internationale, comme le Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Cd, Cr, Ni, Pb

Ils peuvent être utilisés dans le composé seuls ou en combinaison. On peut citer à titre d'exemple les combinaisons d'ions cuivres et argent ou d'ions zincs et argent.

Les polymères dendritiques préférés pour la mise en œuvre de l'invention sont les 5 copolyesters hyperbranchés et les copolyamides hyperbranchés. Plus particulièrement, les copolyamides préférés sont des copolyamides hyperbranchés non totalement aromatiques. De tels composés sont décrits dans la demande de brevet déposée en France le 5 mai 1999 sous le numéro 99/05885. Ils sont par exemple obtenus par réaction entre:

10

▲ au moins un monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère :  $f \geq 2$ , de préférence  $2 \leq f \leq 10$  ;

▲ et au moins un monomère de formule (II) suivante :



20 dans laquelle A', B', R' ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A, B, R dans la formule (I) ; caractérisé

→ en ce que le rapport molaire I/II se définit comme suit :

25

$$0,05 < I/II$$

et de préférence  $0,125 \leq I/II \leq 2$  ;

→ et en ce qu'au moins l'une des entités R ou R' d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

30 Selon une disposition préférentielle de l'invention, le copolyamide hyperbranché est caractérisé en ce que :

△ les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprenant chacune :

▼ i au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;

▼ ii et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;

35 ▼ iii et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;

ces radicaux (i), (ii), -(iii) pouvant éventuellement être substitués et/ou comporter des hétéroatomes ;

Δ A, A' est une fonction réactive du type amine, sel d'amine, ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ;

5 Δ B, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

Ainsi, les fonctions réactives de polymérisation A, B, A', B' plus spécialement retenues sont celles appartenant au groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

10 Par fonction carboxylique, on entend toute fonction acide COOH, ester ou anhydride.

Dans le cas où A, A' correspond à une amine ou à un sel d'amine, alors B, B' représente un acide, un ester, un halogénure d'acide ou un amide et réciproquement.

Suivant une variante avantageuse, le polymère hyperbranché peut être constitué d'un mélange de plusieurs monomères (I) différents et de plusieurs monomères

15 (II) différents, pour autant que l'un au moins de ces monomères soit aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Outre les monomères (I) plurifonctionnels et les monomères (II) bifonctionnels, on peut envisager d'avoir un polymère hyperbranché selon l'invention comprenant également, à titre d'éléments constitutifs, des monomères mono ou pluri-20 fonctionnels (III) de type "coeur" (ou "noyau") et/ou des monomères monofonctionnels (IV) de type "limiteur de chaîne".

Les monomères de type "coeur" éventuellement compris dans le copolyamide et/ou ester hyperbranché selon l'invention, peuvent être ceux de formule (III) suivante :



25 dans laquelle :

° R<sup>1</sup> est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;

° B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;

° n ≥ 1, de préférence 1 ≤ n ≤ 100.

Les monomères de type "limiteur de chaîne" éventuellement compris dans le copolyamide hyperbranché selon l'invention peuvent être ceux de formule (IV) :



dans laquelle :

° R<sup>2</sup> est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique

pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.

° et A'' est une fonction réactive de même nature que A ou A'.

Selon une modalité avantageuse, au moins une partie des monomères

5 bifonctionnels (II) se trouvent sous forme de prépolymère.

Il peut en être de même en ce qui concerne les monomères (III) de type "coeur" voire les monomères (IV) de type "limiteur de chaîne".

10 Les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent comprendre avantageusement des fonctionnalités conférant des propriétés particulières au polymère hyperbranché. Ces fonctionnalités ne réagissent pas avec les fonctions A, B, A', B' au cours de la polymérisation du PAHB.

Suivant un mode préféré de réalisation, f = 2 de sorte que le monomère (I) est trifonctionnel : ARB<sub>2</sub>, A = fonction amine, B = fonction carboxylique et R = radical aromatique.

15 Le polymère hyperbranché obtenu à partir des monomères I et II peut être assimilé à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par la fonction A et d'une périphérie garnie de terminaisons B. Quand ils sont présents, les monomères (III) forment des noyaux. Avantageusement, le polymère hyperbranché peut comprendre des monomères monofonctionnels (IV) "limiteur de chaîne", situé en périphérie des 20 dendrimères selon l'invention.

Par ailleurs, les monomères bifonctionnels (II) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent un contrôle de la densité de branchement et sont notamment à l'origine des propriétés intéressantes des polymères hyperbranchés selon l'invention.

25 Les monomères (III) et (IV) permettent de contrôler le poids moléculaire.

Avantageusement, le monomère (I) est par exemple choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide 5-amino-isophthalique,
- l'acide 6-amino-undécandoïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- l'acide aspartique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- et leurs mélanges.

35 Avantageusement et par exemple, le monomère bifonctionnel de formule (II) est :

- l' $\epsilon$ -caprolactame et/ou l'aminoacide correspondant : l'acide aminocaproïque,
- et/ou l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- et/ou l'acide amino-11-undécanoïque,
- 5 - et/ou le lauryllactame et/ou l'aminoacide correspondant : l'acide amino-12-dodécanoïque.

Plus généralement, les monomères bifonctionnels de formule (II) peuvent être les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires. Ainsi, on peut citer les composés  $\omega$ -aminoalcanoïques comportant une chaîne 10 hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminés comme l' $\epsilon$ -caprolactame.

Le monomère bifonctionnel (II) préféré de l'invention est l' $\epsilon$ -caprolactame.

A titre d'exemples, les monomères (III) peuvent être, quant à eux :

- ⇒ des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes 15 de carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide dodécanoïque,
- ⇒ des diamines biprimaires, de préférence aliphatique saturés linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'hexaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène-diamine, la 20 tétraméthylènediamine, la n-xylènediamine,
- ⇒ des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes aminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE<sup>®</sup>,
- ⇒ ou bien encore chaîne silicone aminée, e.g. polydiméthylsiloxane mono ou diamine.
- 25 ⇒ des monoamines aromatiques ou aliphatiques,
- ⇒ des monoacides aromatiques ou aliphatiques, ou
- ⇒ des triamines ou triacides aromatiques ou aliphatiques.

Les monomères (III), "coeur" préférés sont : l'hexaméthylène-diamine et l'acide adipique, la JEFFAMINE<sup>®</sup> T403 ou l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique.

30 Selon une autre caractéristique, le rapport molaire des monomères (IV) sur les monomères bifonctionnels (I) est défini comme suit :

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

de préférence

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

Concernant le rapport molaire des monomères fonctionnels (III) "noyaux" par

5 rapport aux monomères plurifonctionnels (I), il peut se définir comme suit :

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

de préférence

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

Avantageusement, le copolyamide hyperbranché peut se présenter sous forme de particules constituées chacune par une ou plusieurs structures arborescentes. Un tel copolyamide a pour autre caractéristique intéressante le fait de pouvoir être fonctionnalisé :

15           ◊ au point focal de la (ou des) structure(s) arborescente(s), par l'intermédiaire de monomères (III) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées,

          ◊ et/ou à la périphérie des structures arborescentes, par l'intermédiaire de monomères (IV) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées.

20           S'agissant de l'aspect synthèse, on précisera que les copolyamides hyperbranchés peuvent être obtenus par un procédé caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à réaliser une polycondensation entre des monomères (I) et des monomères (II) qui réagissent entre eux et éventuellement avec des monomères (III) et/ou (IV) ; et ce dans des conditions de température et de pression appropriées.

25           Cette polymérisation s'opère en phase fondu, en phase solvant ou en phase solide, de préférence en phase fondu ou solvant ; le monomère (II) jouant avantageusement le rôle de solvant.

Le procédé de synthèse des polymères hyperbranchés selon l'invention, peut mettre en oeuvre au moins un catalyseur de polycondensation.

La polymérisation par polycondensation s'effectue, par exemple, dans des conditions et selon un mode opératoire équivalents à ceux utilisés pour la fabrication du polyamide linéaire correspondant aux monomères (II).

5 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le composé biocide est choisi parmi les cations de l'argent, du cuivre, du zinc et leurs mélanges et les polymères dendritiques présentent au moins partiellement des extrémités de chaînes anioniques, par exemple des extrémités carboxylates. Sans vouloir se lier à une quelconque théorie, il est fort probable que les cations métalliques soient liés au polymère dendritique par  
10 interaction ionique.

A titre d'exemple, on peut utiliser les copolyamides hyperbranchés décrits ci-dessus et présentant des extrémités carboxyliques.

15 Certains de ces composés, notamment ceux présentant un taux de branchement suffisant et des extrémités carboxyliques, sont solubles dans les milieux basiques. Les composés solubilisés peuvent être précipités par exemple dans l'éthanol.

Pour la réalisation d'un complexe biocide sous forme de poudre, le dendrimère peut être solubilisé dans une solution basique, par exemple une solution d'hydroxyde de sodium puis précipité par ajout d'une solution de nitrate d'argent ou par coulée dans une solution de nitrate d'argent. Cette méthode n'a aucun caractère limitatif pour la réalisation  
20 des composés selon l'invention comprenant un dendrimère anionique et un ou plusieurs cations métalliques.

D'autres méthodes peuvent être utilisées, par exemple le polymère dendritique peut être solubilisé dans un solvant organique tel que le DMF puis précipité par ajout d'un acétate métallique, par exemple de l'acétate d'argent.

25 Le composé peut être conservé en phase aqueuse afin d'entrer dans des compositions autres que des compositions thermoplastiques, notamment des compositions à usage cosmétique.

30 Une autre solution consiste à introduire dans le milieu de polymérisation des monomères portant une charge anionique, par exemple un diacide sulfonaté comme l'acide sulfo-5-isophthalique (AISNa) ou un aminoacide sulfonaté. La fonction anionique n'est pas nécessairement portée par une extrémité de chaîne.

35 Selon un autre mode de réalisation on utilise des polymères dendritiques fonctionnalisés en bout de chaîne ou au sein des chaînes, de façon à ce qu'ils présentent des fonctions chélatantes des métaux ou cations métalliques, par exemple des fonctions amines tertiaires ou des bi pyridines. Les fonctions chélatantes peuvent être situées aux extrémités des chaînes ou être portées au sein des chaînes.

L'invention concerne également les compositions comprenant un polymère thermoplastique et un agent biocide. L'agent biocide est un complexe tel que décrit ci-dessus.

La proportion en poids de l'agent biocide dans les compositions à base de

5 thermoplastique dépend de l'activité du composé et du niveau d'activité souhaité pour l'utilisation qui en sera faite. Elle est généralement comprise entre 0,01 et 10 %. La proportion en poids du composé biocide dans la composition est généralement comprise entre 5 ppm et 10000 ppm.

Le polymère thermoplastique est avantageusement choisi parmi les polyesters, tels 10 que le PET, le PTT, le PBT, leurs copolymères et mélanges, les polyamides tels que le nylon 6, le nylon 6,6, les nylon 4, les polyamides 6-10, 4-6, 6-36, leurs copolymères et mélanges.

15 Selon une caractéristique particulière, le polymère dendritique présente des fonctions terminales dont au moins une partie sont compatibles avec la matrice. La compatibilité peut être inhérente à la nature chimique du polymères dendritique et des fonctions terminales qu'il présente. C'est le cas par exemple pour un système constitué d'une matrice polyamide et d'un polymère dendritique copolyamide hyperbranché. La compatibilité peut aussi être le résultat d'une modification des groupements terminaux d'un dendrime, ou d'un polymère hyperbranché, de façon à présenter des terminaisons alkyles. Une telle fonctionnalisation peut être particulièrement avantageuse dans le cadre 20 d'une utilisation dans des compositions à base de polyoléfines comme le polypropylène. On peut par exemple fonctionnaliser des polyalkylènes imines par des acides carboxyliques à chaîne alkyle à au moins 5 atomes de carbone.

25 Les compositions peuvent contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants.

30 Les compositions selon l'invention peuvent être mises en forme de fils, fibres et filament par filage en fondu. Elles peuvent également être utilisées dans les domaines des plastiques techniques, par exemple pour la réalisation d'articles moulés.

35 Le composé biocide peut à cet effet être ajouté sous forme de poudre dans un dispositif d'extrusion en amont du dispositif de filage. Les fils, fibres et filaments, ainsi que les articles textiles obtenus à partir de ceux-ci présentent une activité biocide.

Les compositions sont de préférence réalisées par introduction du composé biocide dans le polymère fondu.

35 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé biocide entre en composition dans des formulations d'ensimage de fils fibres et filaments, dans des

formulations d'apprêts ou de teintures appliqués sur des surfaces textiles, ou dans des formulations de lessives.

L'invention concerne enfin un complexe nouveau, comprenant un composé biocide à base d'un métal ou ion métallique biocide et un copolyamide hyperbranché dont les 5 fonctions terminales sont des fonctions anioniques ou chélatantes, auxquelles est lié le composé biocide. Le copolyamide hyperbranché est tel que décrit ci-dessus.

Selon une caractéristique préférée, le composé biocide est choisi parmi l'argent métallique, le cuivre métallique, le zinc métallique, leurs cations, leurs oxydes et sulfures, et les mélanges de ces composés. Des composés pouvant convenir ont été décrits ci- 10 dessus.

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront au vu des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

15 L'activité antibactérienne ou bactériostatique des composés et des compositions les contenant est mesurée selon le test appelé "Shake Flask Test" et décrit dans le brevet US 4 708 870. Le protocole opératoire pour le test est le suivant:

20 1 g de produit à tester est mis en contact avec 70 ml de tampon phosphate à pH de 7,2 et 5 ml d'une suspension bactérienne à 1-3  $10^5$  UFC/ml dans un erlenmeyer de 250 ml. Un erlenmeyer sans poudre est réalisé comme essai de contrôle. La souche bactérienne utilisée est la *Klebsiella pneumoniae*. Les erlenmeyer sont agités à 300 mouvements par minutes à température ambiante. Un dénombrement de bactéries est effectué après 0, 1 et 24 heures d'incubation. On définit un taux de réduction par le rapport entre la différence entre le nombre de bactéries avant et après incubation et le 25 nombre de bactéries avant incubation (mesure à 0 heures).

L'activité des surfaces textiles est mesurée selon la norme JIS L1902:1998, avec les conditions opératoires suivantes:

30 - On utilise la bactérie *Staphylococcus aureus* ATCC 4352, initialement maintenue à l'état sec et congelé. Les cultures sont inoculées sur une base nutritive (LAB8, LabM), et incubées à 37°C pendant 48 heures. Les bactéries sont ensuite transférées dans des erlenmeyer de 250 ml, sur une base nutritive (LAB14, LabM) et incubées à 37°C pendant 18 à 24 heures. On dilue la culture à 1/20 avec une solution saline isotonique (0,85 % en poids), de façon à ce que la suspension comprenne environ  $10^5$  bactéries par ml.

- Les tests sont effectués sur des surfaces tricotées de 18 mm sur 18 mm. Les surfaces pèsent au moins 0,4 g. Les échantillons testés sont:

- un échantillon de contrôle en polyester
- 5 - les échantillons témoins et les échantillons selon l'invention.

Les surfaces sont placées dans des bouteilles de 30 ml. On prépare six bouteilles comprenant des échantillons de contrôle et trois bouteilles pour chaque échantillon à tester. Les bouteilles sont couvertes d'un film, et stérilisées à 121°C pendant 15 minutes.

- On inocule les bactéries aux échantillons compris dans les bouteilles avec 0,2 ml de la suspension de bactéries, en prenant soin de ne pas mettre en contact la suspension avec les parois de la bouteille. Immédiatement après l'inoculation, on ajoute 20 ml d'une solution isotonique Tween 80 (0,2% en poids) à trois des bouteilles contenant les échantillons de contrôle, on les ferme à l'aide d'un bouchon stérile, et on les agite pendant 30 secondes. On dénombre le nombre de bactéries.
- On place les autres bouteilles dans un dessiccateur, et on laisse incuber les bactéries pendant 18 heures à 37°C. Après incubation le nombre de bactéries est compté comme le nombre de bactéries au temps zéro.
- On détermine:
  - 20 - Le nombre A de bactéries sur les échantillons de contrôle à 0 heures.
  - Le nombre B de bactéries sur les échantillons de contrôle à 24 heures.
  - Le nombre C de bactéries sur les échantillons test à 24 heures.

25 Exemple 1 – Fabrication d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium

Un copolyamide hyperbranché est réalisé selon l'exemple de la demande de brevet déposée en France le 5 mai 1999 sous le numéro 99/05885, la synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acides carboxyliques par copolycondensation 30 en phase fondu de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (molécule cœur (iii) de type R<sup>1</sup>-B"<sub>3</sub>, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophthalique (molécule de brancement (I) de type A-R-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>) et de l'ε-caprolactame (espaceur (II) de type A'-R'-B'). La réaction est effectuée à pression atmosphérique et sous léger balayage d'azote dans une autoclave de 7,5 l utilisée couramment pour la synthèse en phase fondu de 35 polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. On introduit successivement dans le réacteur 1811,5 g d'acide 5-aminoisophthalique (10 mol), 84 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,4 mol), 1131,6 g d' $\epsilon$ -caprolactame (10 mol) et 1,35 g d'une solution aqueuse à 50 % (p/p) d'acide hypophosphoreux.

5 La masse réactionnelle est placée sous agitation (vitesse = 50 rpm) et chauffée progressivement de 20 à 200°C en 100 min., puis de 200 à 250°C en 60 min. La distillation commence à une température de 160°C et se poursuit jusqu'à la température de 245°C. A 250°C, le système est progressivement mis sous vide jusqu'à atteindre une pression absolue de 5 mbars au bout de 30 min. Le réacteur est ensuite placé sous

10 surpression d'azote et le polymère vidangé par la vanne de fond.

L'eau contenue dans les 221,06 g de distillat recueillis est titrée à l'aide d'un coulomètre Karl Fischer. La teneur en eau du distillat est de 81,1%, ce qui traduit un taux d'avancement global de 99,3%.

15 150 g du copolyamide obtenu sont solubilisés à température ambiante et sous agitation dans un bêcher contenant 570 ml de soude aqueuse à 40 g/l. La solution est ensuite coulée goutte à goutte et sous agitation dans 5 litres d'éthanol absolu. On obtient un précipité blanc qui est isolé par filtration sur verre fritté n°4. Le gâteau de filtration est rincé 3 fois avec 100 ml d'éthanol puis séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Le taux de sodium mesuré expérimentalement est de 7,47% en masse.

#### Exemple 2 – Fabrication d'un composé biocide – Ag

25 120 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 500 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans une ampoule de coulée et additionnée goutte à goutte à une solution aqueuse de nitrate d'argent (68,33 g d'AgNO<sub>3</sub> dans 400 ml d'eau) placée sous agitation et protégée de la lumière. On obtient 30 un précipité blanc rosé qui est retenu sur filtre fritté n°5. Le gâteau de filtration est lavé à l'eau déminéralisée jusqu'à ce que l'on ne décèle plus de cations Ag<sup>+</sup> dans les eaux de lavage (test de précipitation avec une solution aqueuse de chlorure de sodium). Il est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates d'argent ainsi obtenu est 35 caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en argent est de 28,4%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 0,87% en masse.

Exemple 3 – Fabrication d'un composé biocide - Zn

200 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 800 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans une ampoule de coulée et additionnée goutte à goutte à une solution aqueuse de sulfate de zinc (110 g de  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  dissous dans 900 ml d'eau) placée sous agitation. On obtient un précipité blanc qui est retenu sur filtre fritté n°4. Le gâteau de filtration est lavé avec 3 x 500 ml d'eau déminéralisée. Il est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de zinc ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en zinc est de 9,9%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 1,15% en masse.

Exemple 4 – Fabrication d'un composé biocide – Ag/Zn

200 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 800 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans un bécher placé sous agitation magnétique. On y ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de nitrate d'argent (39,3 g d' $AgNO_3$  dans 350 ml d'eau). On observe la formation fugace d'un précipité blanc qui se redissout au fur et à mesure de sa formation. Une fois l'addition de la solution de nitrate d'argent terminée, le contenu du bécher est transféré dans une ampoule de coulée et ajouté goutte à goutte à une solution de sulfate de zinc (73,2 g de  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  dissous dans 700 ml d'eau) placée sous agitation. Pendant toute la durée de ces opérations, les solutions sont protégées de la lumière. On obtient un précipité blanc qui est retenu sur filtre fritté n°4. Le gâteau de filtration est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités mixtes carboxylates de zinc et carboxylates d'argent ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en zinc est de 6,0% et celle en argent de 9,6%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 1,8% en masse.

30

Exemple 5 - Fabrication d'un composé biocide – Ag/Cu

114 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 456 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans un bécher placé sous agitation magnétique. On y ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de sulfat de cuivre (17,9 g de  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  dans 180 ml d'eau). On observe la formation d'un précipité bleu qui se redissout au bout de quelques minutes sous agitation. Une fois

l'addition de la solution de sulfat de cuivre terminée, le contenu du bêcher est transféré dans une ampoule de coulée et ajouté goutte à goutte à une solution d'nitrate d'argent (40,6 g d' $\text{AgNO}_3$  dans 460 ml d'eau) protégée de la lumière. On obtient un précipité bleu ciel qui est retenu sur filtre fritté n°4. Le gâteau de filtration est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités mixtes carboxylates de cuivre et carboxylates d'argent ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en cuivre est de 3,0% et celle en argent de 15,8%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 2,0% en masse.

10 **Exemple 6 – Fabrication de compositions à base de polyamide**

Des granulés de polyamide 66 d'indice de viscosité de 140,6 ml/g (mesure à 25°C dans un viscosimètre de type Hubbelhode d'une solution à 5 g/l de polymère dissous dans un mélange composé de 90% en poids d'acide formique et de 10% en poids d'eau). sont séchés à 80°C sous vide pendant 16 heures. Des composés biocides selon les exemples 15 3 à 5 sont incorporés dans le polyamide à l'aide d'une extrudeuse double-vis Leistritz 30.34. Les compositions obtenues sont broyées par broyage cryogénique en une poudre dont 90% des grains ont un diamètre inférieur à 850  $\mu\text{m}$ .

Les caractéristiques des compositions sont précisées dans le tableau 1.

20 **Exemple comparatif 1**

Un échantillon témoin ne contenant pas de composé biocide est réalisé dans les mêmes conditions que l'exemple 6. (composition D0).

**Tableau 1**

Composition	Composé biocide	% en poids du composé biocide dans la composition	IV (ml/g)
D0	/	0	145,6
D1	Exemple 3	0,12	147,6
D2	Exemple 4	0,2	144,3
D3	Exemple 5	0,2	146,2

25

L'activité biocide des compositions est testée selon le protocole décrit ci-dessus. Un contrôle d'essai sans poudre est réalisé. Les résultats sont précisés dans le tableau 2.

Tableau 2

Composition	Concentration de bactéries (UFC/ml)			Taux de réduction (%)	
	Initial	1 heure	24 heures	1 heure	24 heures
Contrôle d'essai	$1,26 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^4$	$1,68 \cdot 10^5$	/	/
D0	$1,21 \cdot 10^4$	$7,73 \cdot 10^3$	$7,29 \cdot 10^4$	36	/
D1	$1,21 \cdot 10^4$	$1,50 \cdot 10^3$	0	88	100
D2	$9,28 \cdot 10^3$	0	0	100	100
D2	$1,39 \cdot 10^4$	$1,28 \cdot 10^4$	$4,20 \cdot 10^3$	8	70

Exemple 7.

5 On fabrique des fils (130 dtex, 20 filaments) comprenant 0,2% en poids d'un composé selon l'exemple 3. Ces fils sont obtenus à partir de compositions réalisées selon l'exemple 6.

On réalise un tricot à partir des fils réalisés, pour la mesure de l'activité antibactérienne selon la norme JIS L1902:1998.

10 Les tests sont réalisés sur des tricots n'ayant pas subi de lavage ou sur des tissus ayant subi des lavages selon la norme ISO 6330.

Les résultats des tests sont présentés en tableau 3

Exemple comparatif 2

15 On réalise des tests sur des tricots selon l'exemple 7, à partir de fils ne comprenant pas d'agent biocide. Les résultats des tests sont présentés en tableau 3.

Tableau 3

Temps (heures)	Echantillon	Cycles de lavage	Bactéries dénombrées	Log (B/C)	Log (A/C)
0	Contrôle		$6.20 \times 10^5$		
24	Contrôle		$2.56 \times 10^7$		
	B/A		41.3		
24	Exemple 7	0	$1.92 \times 10^3$	4.12	2.51
24	Exemple comparatif 1	0	$4.38 \times 10^6$	0.77	-0.85
24	Exemple 7	3	$7.83 \times 10^5$	1.51	-0.10
24	Exemple comparatif 1	3	$6.35 \times 10^6$	0.61	-1.01

REVENDICATIONS

1. Utilisation à titre d'agent biocide d'un complexe comprenant un polymère dendritique et un composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide.

5

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère dendritique et le composé biocides sont liés par interaction ionique ou chélatante.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que le composé 10 biocide est choisi parmi l'argent métallique, le cuivre métallique, le zinc métallique, leurs cations, leurs oxydes et sulfures, et les mélanges de ces composés.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le polymère 15 dendritique est un dendrimère.

5. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le polymère dendritique est un polymère hyperbranché.

6. Utilisation selon la revendication 5 caractérisée en ce que le polymère dendritique est 20 un copolyamide hyperbranché ou un copolyester hyperbranché.

7. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la proportion en poids du composé biocide est comprise entre 0,05 et 99,5% par rapport au poids total du complexe.

25

8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé biocide est choisi parmi les cations de l'argent, du cuivre, du zinc, ou leur mélanges, les cations étant liés par interaction ionique avec un polymère dendritique présentant des groupements anioniques.

30

9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que les groupements anioniques sont portés par des extrémités de chaîne du polymère dendritique.

10. Utilisation selon l'une des revendications 8 ou 9 caractérisée en ce que les 35 groupements anioniques sont des carboxylates.

11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que le polymère dendritique est un copolyamid hyperbranché obtenu par réaction entre:

- au moins un monomère de formule (I) suivante :



5 dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère :  $f \geq 2$ , de préférence  $2 \leq f \leq 10$  ;

- et au moins un monomère bifonctionnel de formule (II) suivante :



10 dans laquelle A', B', R' ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A, B, R dans la formule (I) ;

caractérisé en ce que le rapport molaire I/II se définit comme suit :

$$0,05 < I/II$$

15 et de préférence  $0,125 \leq I/II \leq 2$  ;

et en ce qu'au moins l'une des entités R ou R' d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

12. Utilisation selon la revendication 11 caractérisée en ce que:

20 - les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprenant chacune :

- i. au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;
- ii. et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;
- iii. et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;

25 ces radicaux (i), (ii), (iii) pouvant éventuellement être substitués et/ou comporter des hétéroatomes ;

- et en ce que,

- A, A' est une fonction réactive du type amine, sel d'amine ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ;
- B, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

30 13. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 12 caractérisé en ce que les fonctions

35 réactives de polymérisation A, B, A', B' sont choisies dans le groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

14. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisée en ce que on utilise des monomères "coeur" de formule (III) pour obtenir le copolyamide hyperbranché:



5 dans laquelle :

- $R^1$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- $B''$  est une fonction réactive de même nature que  $B$  ou  $B'$  ;
- $n \geq 1$ , de préférence  $1 \leq n \leq 100$ .

10

15. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 14 caractérisée en ce que on utilise des monomères "limiteurs de chaîne" de formule (IV) pour obtenir le copolyamide hyperbranché:



15 dans laquelle :

- $R^2$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.
- et  $A''$  est une fonction réactive de même nature que  $A$  ou  $A'$ .

20

25. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 15 caractérisée en ce que le monomère de formule (I) est un composé dans lequel  $A$  représente la fonction acide carboxylique,  $B$  la fonction amine,  $R$  un radical aromatique et  $f = 2$ .

17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16 à titre d'agent anti-bactérien.

18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisée en ce que le composé 30 biocide est à base de zinc, l'agent étant utilisé à titre anti-fongique.

19. Composition comprenant un polymère thermoplastique et un agent biocide, caractérisée en ce que l'agent biocide est un complexe tel que défini dans l'une des revendications 1 à 18, au moins une partie des groupements terminaux du polymère 35 dendritique étant compatibles avec le polymère thermoplastique.

20. Composition biocide selon la revendication 19 caractérisée en ce que la proportion en poids de l'agent biocide est comprise entre 0,01 et 10%.

21. Composition biocide selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisée en ce que  
5 le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyesters et les polyamides.

22. Fils, fibres et filaments obtenus par filage en fondu à partir d'une composition selon  
l'une des revendications 19 à 21.

10 23. Articles textiles obtenus à partir de fils fibres et filaments selon la revendication 22.

24. Complexe comprenant un composé biocide à base d'au moins un métal ou ions  
métallique biocide, caractérisé en ce que qu'il comprend un copolyamide  
hyperbranché dont les fonctions terminales sont des fonctions anioniques ou  
15 chélatantes, auxquelles est lié le composé biocide, le copolyamide hyperbranché  
étant tel que défini dans la revendication 16.

25. Complexe selon la revendication 24 caractérisé en ce que le composé biocide est  
choisi parmi l'argent métallique, le cuivre métallique, le zinc métallique, leurs cations,  
20 leurs oxydes et sulfures, et les mélanges de ces composés.